

ТАРАСОВ Александр Евгеньевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСЕТАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭФИРАТА
ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2011

Работа выполнена в Институте проблем химической физики

Российской Академии Наук

Научный руководитель: кандидат химических наук,
Бадамшина Эльмира Рашатовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Зеленецкий Александр Николаевич
Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
г. Москва

доктор химических наук,
Розенцвет Виктор Александрович
Институт экологии Волжского бассейна
РАН, г. Тольятти


Ведущая организация: Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва

Защита состоится «12» октября 2011 года в 10 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической
физики РАН по адресу: 142432, Московской обл., г. Черноголовка, проспект
Академика Семенова, д. 1, корпус общего назначения Института проблем
химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем
химической физики РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, проспект
академика Семенова, 1.

Автореферат разослан « 29 » ноя 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000685718

Джабиев Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Полимеры оксетанов – четырехчленных циклических эфиров – привлекают к себе в последние годы большое внимание, что обусловлено возможностью варьирования в широких пределах их свойств, при использовании мономеров с различными заместителями в положении 3 оксетанового цикла. Так, например, полиоксетан, содержащий гидроксильные или цианогруппы в качестве заместителей, является твердым полимерным электролитом, используемым в литиевых ионных батареях. Оксетан, имеющий гидроксильные группы в положении 3 своего кольца, способен образовывать сверхразветвленные полимеры. Прививка сверхразветвленных оксетанов на внешнюю поверхность многостенных углеродных нанотрубок приводит к получению новых наноматериалов с хорошей функциональностью и диспергируемостью в полярных растворителях. Одной из областей применения оксетанов является использование их полимеров и сополимеров с заместителями, содержащими азидометильные группы, в качестве основы энергетических связующих.

Олигодиолы, на основе оксетанов с азидометильными группами, в частности 3,3-бис(азидометил)оксетана (БАМО) и 3-азидометил-3-метилоксетана (АММО), используются как прекурсоры энергетических полиуретановых блок-сополимеров. Для получения полиуретанов максимальной молекулярной массы (ММ) с требуемым сочетанием свойств необходимо применять олигооксетандиолы с заданной ММ и функциональностью по гидроксильным группам, близкой к двум. Достижение указанных требований возможно только на основе знаний о кинетике и механизме процессов катионной полимеризации оксетанов с азидометильными группами, так как олигооксетандиолы с требуемым сочетанием свойств получают катионной полимеризацией в присутствии иницилирующей системы эфират трехфтористого бора (ЭТБ)/гликоль.

Анализ литературы свидетельствует, что оксетан и его производные устойчивы к действию инициаторов радикальной полимеризации. Установлено, что оксетаны, также как и эпоксиды, полимеризуются по катионному, катионно-координационному или анионному и анионно-координационному механизмам. Среди циклических эфиров, способных полимеризоваться по катионному механизму, достаточно подробно изучена полимеризация трех- и пятичленных циклических эфиров (α -окисей и тетрагидрофурана (ТГФ)). Однако вопросам исследования кинетических закономерностей реакций образования олигооксетандиолов уделено сравнительно мало внимания, несмотря на обилие работ по их синтезу.

Объекты исследования. Мономеры АММО и БАМО, катализатор ЭТБ, компонент реакционной системы этиленгликоль (ЭГ).

Методы исследования. Комплексы катализатора с компонентами реакционной системы и их способность инициировать полимеризацию мономеров изучались методом ИК-спектроскопии. Кинетические закономерности полимеризации АММО и БАМО изучались методами ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Физико-химические свойства олигомерных продуктов определяли с использованием методов ГПХ, ЯМР и ИК-спектроскопии. Для определения содержания гидроксильных групп в олигомерах АММО и БАМО использовали методику, разработанную в настоящей работе.

Цель работы: исследование кинетических закономерностей и особенностей механизма катионной олигомеризации АММО и БАМО под действием ЭТБ в присутствии ЭГ.

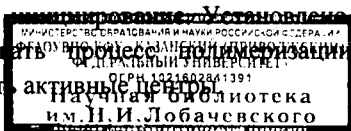
Исследования были сосредоточены на решении следующих задач:

- Выяснить способность трехфтористого бора (BF_3) образовывать комплексы с компонентами реакционной системы.
- Определить возможность инициирования полимеризации оксетанов, содержащих азидометильные группы, комплексами BF_3 с компонентами реакционной системы.
- Изучить кинетические закономерности реакций полимеризации оксетанов с азидометильными группами при варьировании концентрации ЭГ или ЭТБ.
- Изучить изменение ММ образующегося полимера по ходу полимеризации при варьировании концентрации ЭГ или ЭТБ.
- Определить возможность протекания реакции обрыва цепи с образованием полимера содержащего атом фтора на одном из концов полимерной цепи.

Научная новизна результатов, выносимых на защиту, состоит в следующем:

Впервые исследованы кинетические закономерности полимеризации оксетанов с азидометильными группами. Показано, что порядок по мономеру реакции полимеризации первый, а наблюдаемый второй порядок в случае полимеризации БАМО при $[\text{ЭГ}]_0/[\text{ЭТБ}]_0 < 1$ можно объяснить медленным инициированием при истинном первом порядке реакции роста цепи. В отличие от полимеризации гидроксилсодержащих оксетанов, в которой рост цепи протекает как по механизму "активного конца цепи", так и по механизму "активированного мономера", в случае полимеризации оксетанов, содержащих азидометильные группы, рост цепи протекает только по механизму "активного конца цепи".

Показано также, что при полимеризации оксетанов с азидометильными группами под действием ЭТБ в присутствии ЭГ концентрация активных центров, ведущих полимеризацию, намного ниже концентрации катализатора, при этом имеет место медленное установление, что комплекс $\text{BF}_3:\text{ЭГ}$ не способен инициировать процесс полимеризации, а комплекс $\text{BF}_3:\text{оксетан}$ способен образовывать активные центры.



Доказано, что ЭГ является передатчиком цепи, обратная величина степени полимеризации образующихся олигооксетандиолов линейно зависит от концентрации ЭГ. Определены эффективные относительные константы передачи цепи на ЭГ. Кроме того, показано, что имеет место внутримолекулярная передачи цепи с образованием циклических олигомеров, главным образом, тетрамера.

При полимеризации оксетанов с азидометильными группами протекает реакция обрыва цепи, характерная для полимеризации эпоксидов. При этом образуется полимер содержащий атом фтора на одном из концов полимерной цепи. Показано, что увеличение концентрации ЭГ в системе снижает интенсивность протекания реакции обрыва цепи, приводящую к образованию монофункционального по гидроксильным группам олигомера.

Практическая ценность работы. В настоящее время дальнейшее улучшение эффективности высокоэнергетических композиций невозможно без использования энергоемких полимеров в качестве основы связующих. Одними из перспективных представителей такого рода полимеров являются полиуретаноксетановые блок-сополимеры, которые могут быть получены, в частности, при взаимодействии олигооксетандиолов с диизоцианатами и агентами удлинения цепи.

Результаты, полученные в ходе проведенного исследования, позволяют получать олигодиолы на основе оксетанов, содержащих азидометильные группы, заданной молекулярной массы и с функциональностью по гидроксильным группам, близкой к двум. Следует подчеркнуть, что именно олигооксетандиолы с подобными характеристиками позволяют получать полиуретаноксетановые блок-сополимеры максимальной ММ с требуемым сочетанием свойств.

Личный вклад автора состоит в получении экспериментальных данных, их количественной обработке, обобщении результатов и творческом развитии исследуемой проблемы. Автор лично снял все ИК-спектры поглощения, интерпретировал спектры ИК и ЯМР, соотнес их со структурными особенностями полученных олигодиолов. Анализ олигомеров методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) на приборе "Waters 200" выполнен автором работы. Анализ полимеров методом ГПХ на приборе "Waters GPCV 2000" выполнен Перепелициной Е. О. (ИПХФ РАН) при непосредственном участии автора работы.

Апробация работы: Отдельные результаты исследования были представлены и докладывались на I Всероссийской школе-конференции «Молодые ученые – Новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (Иваново, 2005), III международной школе по химии и физикохимии олигомеров (Петрозаводск, 2007), международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2008» (Москва, 2008), XV

всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2008), IV всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы» (Черноголовка, 2008), XVI всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2009), X международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2009» (Волгоград, 2009), международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010» (Москва, 2010), пятой всероссийской каргинской конференции «Полимеры – 2010» (Москва, 2010), XVII всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», «Яльчик 2010» (Яльчик, 2010), IV всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы» (Черноголовка, 2010), III конференции молодых ученых, посвященной международному году химии (Нижнекамск, 2011).

Публикации по теме диссертации: Результаты исследования отражены в 14 печатных работах, из них 2 статьи, 12 тезисов докладов конференций.

Объем и структура работы: Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение, заключения, выводов, списка литературы из 92 литературных ссылок. Работа содержит 128 страниц текста, включая 33 рисунка, 11 таблиц.

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН, где входила в план научно-исследовательских работ лаборатории полимерных связующих. Работа была поддержана Президиумом РАН проект фундаментальных исследований «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и государственным контрактом № 02.740.11.0263 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности исследования, формулировки цели и основных задач работы, научной новизны, практической ценности работы. Кроме того, во введении отражены личный вклад автора в работу, апробация работы, структура и объем диссертации.

В **Главе 1** – литературном обзоре – проведен анализ литературных данных по областям применения полимеров на основе замещенных оксетанов, методам синтеза полимеров на их основе и подробно рассмотрен механизм катионной полимеризации оксетанов, замещенных различными группами за исключением азидометильных, под действием ЭТБ.

Из литературного обзора следует, что широта использования полимеров, полученных на основе оксетанов, обусловлена возможностью варьирования в широких пределах их свойств, при использовании мономеров с различными заместителями в положении 3 оксетанового цикла. При этом одной из крупных

областей применения полимеров оксетанов является использование их азидосодержащих производных в качестве энергетических связующих в энергонасыщенных композициях различного назначения.

В литературном обзоре показано, что оксетан и его производные устойчивы к действию инициаторов радикальной полимеризации. Установлено, что оксетаны, также как и эпоксиды, полимеризуются по катионному, катионно-координационному или анионному и анионно-координационному механизмам. Однако, в отличие от катионной полимеризации, для проведения процесса по анионному механизму необходимо поддерживать достаточно жесткие условия проведения процесса. Анионная полимеризация оксетанов способна протекать только при повышенных температурах, в то время как катионная позволяет вести процесс при условиях, близких к нормальным. Из литературного обзора также следует, что некоторые катионные катализаторы ведут процесс полимеризации оксетанов по квазиживому механизму с хорошим контролем молекулярной массы по ходу процесса.

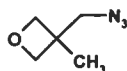
Основное внимание в литературном обзоре уделено полимеризации оксетана и его производных с различными заместителями, за исключением азидометильных, под действием BF_3 и его комплексов с различными электронодонорами. Приведены постулированные на данный момент механизмы иницирования, роста и ограничения роста цепи. Из литературного обзора следует, что природа заместителя в положении 3 оксетанового цикла оказывает значительное влияние на константу скорости роста полимерной цепи, а, следовательно, и кинетику процесса.

На основе литературного обзора сформулированы задачи настоящего исследования.

В **Главе 2** – экспериментальной части – описаны объекты исследования, методы их очистки и анализа; методики синтеза олигомеров оксетанов с азидометильными группами, исследования процессов иницирования, исследования кинетики реакций олигомеризации методами ГПХ и ИК-спектроскопии, определения параметров ММР олигооксетандиолов методом ГПХ, качественного определения ЭГ в реакционной массе, определения доли циклических продуктов в полимере и определения содержания гидроксильных групп в олигомере методом ИК-спектроскопии по разработанной в настоящей работе методике.

Объекты исследования:

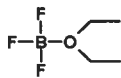
3-азидометил-3-метилоксетан (АММО)



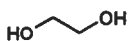
3,3-бис(азидометил)оксетан (БАМО)



Эфират трехфтористого бора



Этиленгликоль



Методика определения содержания гидроксильных групп в олигооксетандиолах

В ходе работы был разработан экспресс-метод определения содержания ОН-групп в олигооксетандиолах, содержащих азидометильные группы, без проведения химического анализа. Концентрация гидроксильных групп

определялась по ИК-спектрам растворов олигодиолов на основе АММО и БАМО в области поглощения валентных колебаний связи $\text{O}-\text{H}$.

Как видно из представленных спектров, гидроксильная группа олигодиолов в растворе при данной концентрации присутствует в виде свободных ($-\text{OH}_f$) групп и ассоциатов, образованных посредством

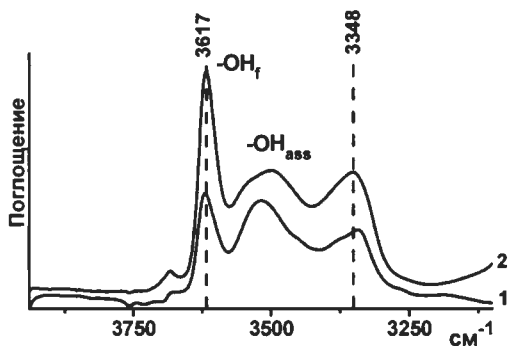


Рис. 1 ИК-спектры олигодиолов на основе АММО (1) и БАМО (2) в метилхлориде (~ 70 г/л)

внутри- или межмолекулярной водородной связи ($-\text{OH}_{\text{ass}}$). В основе ИК-спектрального метода определения концентрации гидроксильных групп лежит пропорциональность между оптической плотностью полосы поглощения $-\text{OH}_f$ и общей концентрацией гидроксильных групп олигомера. Указанная закономерность обусловлена тем, что внутримолекулярные ассоциаты мало подвержены разрушению при разбавлении, т.е. начиная с определенных значений массовых концентраций раствора полимера соотношение между оптическими плотностями полос поглощения $-\text{OH}_f$ и $-\text{OH}_{\text{ass}}$ не меняется. Это соотношение не зависит и от молекулярной массы олигомера при условии $M_n > 800$. В ходе отработки методики было установлено, что для растворов олигомеров АММО и БАМО в хлористом метиле их массовые концентрации для анализа не должны превышать 100 – 120 г/л.

Для определения содержания ОН-групп в исследуемых олигооксетандиолах была получена калибровочная зависимость отношения оптических плотностей аналитической и стандартной полос поглощения от содержания гидроксильных групп в олигооксетандиолах, содержащих азидометильные группы. Отношение оптических плотностей использовано для

того, чтобы исключить ошибки, связанные с неточностями в определении концентрации анализируемого раствора.

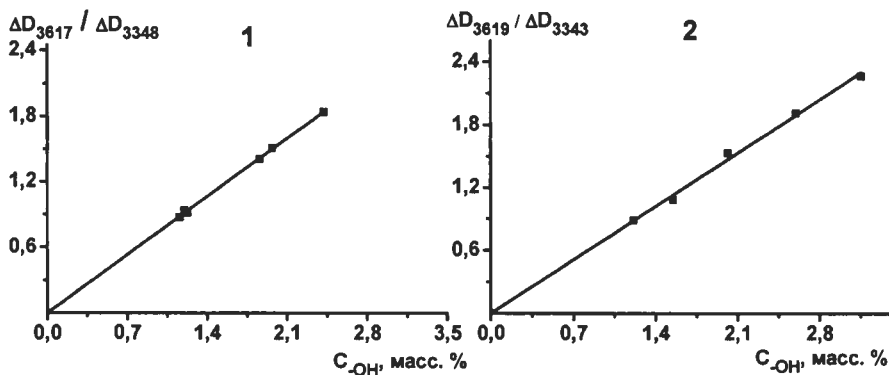


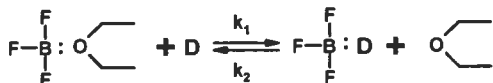
Рис. 2 Зависимость отношения оптических плотностей аналитической (БАМО – 3617 см⁻¹, АММО – 3619 см⁻¹) и стандартной (БАМО – 3348 см⁻¹, АММО – 3343 см⁻¹) полос поглощения от C_{OH} для олигомера БАМО (1), и для олигомера АММО (2).

Концентрация гидроксильных групп определялась на основании соответствующих калибровочных кривых.

Глава 3 – результаты и их обсуждения – состоит из трех частей. В первой части, посвященной реакциям инициирования полимеризации оксетанов с азидометильными группами, приводятся и анализируются результаты по способности трехфтористого бора образовывать комплексы с компонентами реакционной среды, и способность этих комплексов инициировать процесс полимеризации. Во второй части рассматриваются кинетические закономерности полимеризации оксетанов, содержащих азидометильные группы, под действием ЭТБ в присутствии ЭГ. В третьей части рассматриваются реакции ограничения роста цепи, протекающие при полимеризации АММО и БАМО под действием ЭТБ в присутствии ЭГ.

3.1. Инициирование полимеризации оксетанов с азидометильными группами. Диэтиловый эфир (ДЭ) в ЭТБ способен замещаться на нуклеофильные компоненты реакционной среды. При полимеризации АММО и БАМО под действием ЭТБ в присутствии ЭГ, подобными нуклеофильными компонентами являются сами мономеры, ЭГ, вода, присутствующая в системе в следовых количествах, и образующиеся олигомеры. Как показал анализ ИК-спектров растворов смесей ЭТБ с нуклеофильными компонентами реакционной системы, в растворе дихлорэтана только мономеры и ЭГ способны вытеснять ДЭ из его комплекса с BF_3 , вода взаимодействует с ЭТБ посредством образования водородной связи с кислородом ДЭ, не вытесняя его из его комплекса с ЭТБ. Олигомеры АММО и БАМО, также как и вода, не способны вытеснить ДЭ из его комплекса с ЭТБ.

Исходя из начальных концентраций компонентов реакционной системы и концентраций свободного ДЭ, а также АММО и БАМО после завершения обменных реакций с ЭТБ, оценены константы равновесия. Соответствующее взаимодействие можно изобразить в виде схемы:



где D – любое нуклеофильное соединение, присутствующее в реакционной среде, а константу равновесия рассчитать по формуле:

$$K_p = \frac{[\text{ДЭ}] \times [\text{D}:\text{BF}_3]}{[\text{D}] \times [\text{ДЭ}:\text{BF}_3]}$$

В случае ЭГ должно наблюдаться взаимодействие катализатора ЭТБ с каждой из гидроксильных групп ЭГ с различными константами равновесия.

Таблица 1

Концентрации компонентов реакционной среды и оценочные значения K_p при 20°C

[D] ₀ , моль/л	[ЭТБ] ₀ , моль/л	[ДЭ], моль/л	[D], моль/л	K_p
D = АММО				
0.20	0.10	0.07	0.07	~ 1
0.28	0.13	0.15	0.06	—
~ 0.2	~ 0.15	0.10	0.05	~ 2
D = БАМО				
0.20	0.07	0.05	0.15	0.8
0.21	0.11	0.06	0.10	~ 1
~ 0.2	~ 0.1	0.07	0.16	~ 1
D = ЭГ				
0.04	0.08	0.06	—	>18.0
0.22	0.08	0.06	—	>2.2

Значения констант равновесия, приведенные в таблице 1, являются оценочными, так как нельзя с удовлетворительной точностью определить концентрации ДЭ и мономеров после обмена лигандами методом ИК-спектроскопии. Ошибки в определении этих величин связаны с тем, что при смешении компонентов начинается процесс полимеризации мономеров, соответственно, текущая концентрация оксетанов оказывается заниженной. Кроме того, концентрация ДЭ, определенная из ИК-спектров, занижена, поскольку его полосы поглощения частично перекрываются с полосами поглощения других компонентов реакционной системы (ошибки в определении концентрации ДЭ могут достигать 0.03 моль/л). В случае взаимодействия ЭГ с ЭТБ, содержание компонентов реакционной системы рассчитывалось на

основании заниженных значений концентрации "свободного" ДЭ, что, в свою очередь, привело к заниженным значениям констант равновесия при взаимодействии ЭГ с ЭТБ. Различия между константами равновесия гидроксильных групп ЭГ с ЭТБ использованным методом установить не удалось, тем не менее, можно с уверенностью утверждать, что константы равновесия обмена ЭГ с ЭТБ значительно превышают константы равновесия обмена катализатора с мономерами и ДЭ.

Из таблицы 1 видно, что процессы обмена лигандами АММО и БАМО с ЭТБ характеризуются константами равновесия одного порядка с ДЭ, однако можно определенно сказать, что АММО имеет более выраженные нуклеофильные свойства (более основен) по отношению к BF_3 , чем БАМО и ДЭ. На основании приведенных данных можно составить следующий ряд основности исследуемых соединений в процессах комплексообразования с BF_3 : $\text{ЭГ} \gg \text{АММО} > \text{ДЭ} \geq \text{БАМО} \gg \text{олигомер АММО} \approx \text{олигомер БАМО} \approx \text{вода}$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что диэтиловый эфир из его комплекса с BF_3 среди изучаемых соединений способен вытеснять только ЭГ, АММО и БАМО.

На основании вышеизложенного логично предположить, что процесс инициирования полимеризации мономеров может протекать на комплексах BF_3 или с мономерами или с ЭГ. О том, что комплекс BF_3 :БАМО способен инициировать полимеризацию избыточного по отношению к катализатору мономера, свидетельствует расход избытка мономера, не образовавшего комплекс с BF_3 ($[\text{БАМО}]_0 = 0.20$, $[\text{ЭТБ}]_0 = 0.07$ моль/л), при этом образуется олигомер с $M_n = 3000$ и индексом полидисперсности (M_w/M_n), равным 1.7.

Комплекс BF_3 :АММО также способен инициировать полимеризацию избыточного мономера ($[\text{АММО}]_0 = 0.20$, $[\text{ЭТБ}]_0 = 0.10$ моль/л) с образованием олигомера с $M_n = 2100$ и $M_w/M_n \sim 1.5$.

Исходя из завышенных значений ММ образовавшихся олигомеров по сравнению с теоретическим, получаемым по формуле

$$M_n = \frac{[\text{Мономер}]}{[\text{ЭТБ}]} \times M_{(\text{моном.})} \quad (1),$$

при условии, что весь катализатор образует активные центры, и отсутствуют реакции ограничения роста цепи, можно сделать вывод о том, что только часть загруженного катализатора участвует в образовании активных центров.

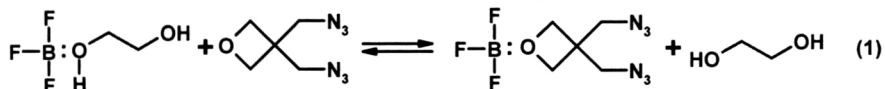
Учитывая установленный ряд основности исследуемых соединений в процессах комплексообразования с BF_3 , а также то, что удалось установить только оценочные значения констант равновесия процессов комплексообразования, в ходе работы экспериментально проверено, могут ли в присутствии ЭГ образовываться заметные количества комплексов мономеров с BF_3 . Для этого была проведена дополнительная серия экспериментов, в которой

к заранее приготовленным смесям ЭТБ с ЭГ в соотношении ЭГ:ЭТБ ≈ 1 ($[\text{ЭТБ}]_0 = 0.12$, $[\text{ЭГ}]_0 = 0.13$ моль/л) добавлялись мономеры, после чего регистрировались их ИК-спектры. Из анализа спектров следует, что БАМО ($C = 0.15$ моль/л) способен частично вытеснять ЭГ из его комплекса с BF_3 . В связи с недостаточной точностью имеющихся методов исследования, в ходе работы удалось только примерно оценить долю трехфтористого бора, переходящего в комплекс с БАМО: всего около 8 % катализатора переходит в комплекс с этим мономером. Интенсивность протекания процесса полимеризации коррелирует с концентрацией комплекса БАМО: BF_3 . Кроме того, процесс полимеризации прекращается в случае, когда почти весь катализатор находится в комплексе с ЭГ. Таким образом, можно сделать заключение о том, что комплекс ЭГ: BF_3 не способен инициировать полимеризацию БАМО. В свою очередь, прекращение полимеризации при наличии в системе некоторого количества комплексов БАМО: BF_3 говорит о медленном или неполном иницировании.

Мономер АММО ($C = 0.25$ моль/л) так же, как и БАМО, способен частично вытеснять ЭГ из его комплекса с BF_3 , при этом не более половины количества BF_3 переходит в комплекс с АММО. Интенсивность расходования мономера, также как и в случае с БАМО, зависит от концентрации комплекса АММО: BF_3 , и, соответственно, иницирование полимеризации происходит на комплексе АММО: BF_3 . Комплекс ЭГ: BF_3 в данном случае, так же как и в случае полимеризации БАМО, не способен инициировать процесс полимеризации.

Продукты полимеризации были проанализированы методом ГПХ. Параметры ММР образовавшегося олигомера в случае БАМО: $M_n - 1200$, $M_w - 1400$, а в случае АММО $M_n - 1400$, $M_w - 1900$. Столь высокие значения ММ для соотношения мономер/ЭТБ (1.25 в случае БАМО и 2.08 в случае АММО) в этом эксперименте по сравнению с теоретически рассчитанным по формуле (1) также свидетельствуют, что полимеризация инициируется комплексом мономер: BF_3 , концентрация которого намного ниже исходной концентрации ЭТБ.

При добавлении катализатора к раствору смеси мономера с ЭГ (такой порядок загрузки компонентов использован при исследовании кинетики полимеризации), по данным ИК-спектроскопии, происходит образование обоих комплексов: мономер: BF_3 и ЭГ: BF_3 . Затем по мере полимеризации свободного мономера, происходит снижение концентрации комплекса мономер: BF_3 и увеличение концентрации комплекса ЭГ: BF_3 . Очевидно, что в системе между этими комплексами наблюдается динамическое равновесие (схема 1):



Протекание процесса полимеризации приводит к смещению равновесия, изображенного на схеме 1. Реакция полимеризации приводит к снижению концентрации мономера, реакция инициирования – к снижению концентрации комплекса мономер: BF_3 , за счет преобразования вторичного оксониевого иона этого комплекса в третичный. Реакция передачи цепи на ЭГ вызывает увеличение концентрации комплекса $\text{ЭГ}:\text{BF}_3$, поскольку трехфтористый бор отщепляется от конца полимерной цепи и образует комплекс с одним из нуклеофильных компонентов реакционной среды, наиболее активным из которых является ЭГ. Косвенным свидетельством того, что эти процессы оказывают влияние на смещение равновесия реакции, изображенной на схеме 1, является тот факт, что после дезактивации катализатора раствором аммиака на спектре не наблюдается появления полосы поглощения, связанной с валентным колебанием $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ группы кольца мономера, как это наблюдалось при полимеризации в отсутствие ЭГ.

3.2. Реакции роста цепи при полимеризации оксетанов с азидометильными группами. Исследование процессов инициирования проводили при соизмеримых концентрациях компонентов, в то время как полимеризация

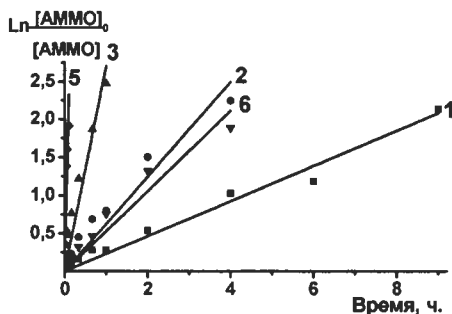


Рис. 3 Анаморфозы кинетических кривых расхода мономера в реакции полимеризации АММО. Условия полимеризации для зависимостей, представленных на рисунке, соответствуют приведенным в таблице 2

проводится при концентрации мономера, значительно, как минимум на порядок, превышающей концентрацию каталитической системы.

С целью изучения кинетики полимеризации оксетанов, содержащих азидометильные группы, было проведено две серии опытов: одна – при постоянной начальной концентрации катализатора (0.2 моль/л) и варьировании концентрации ЭГ от 0.0 до 1.0 моль/л; вторая – при постоянной начальной концентрации ЭГ (0.2 моль/л) и варьировании

концентрации ЭТБ от 0.1 до 0.2 моль/л. Концентрации мономеров в обоих случаях оставались постоянными ($[\text{AMMO}]_0 = 4.0$ моль/л, $[\text{БАМО}]_0 = 3.5$ моль/л). По анаморфозам кинетических кривых (рис. 3 и рис. 4) определены значения эффективных констант скорости ($k_{\text{эф}}$) и порядок реакции по мономеру, приведенные в таблице 2.

Как можно видеть из таблицы 2, скорость олигомеризации АММО и, соответственно, $k_{\text{эф}}$ уменьшается со снижением начальной концентрации ЭТБ и

с увеличением начальной концентрации ЭГ. Увеличение соотношения

Таблица 2

Кинетические параметры реакции катионной полимеризации оксетанов с азидометильными группами под действием ЭТБ в присутствии ЭГ

№	$[\text{ЭГ}]_0$, моль/л	$[\text{ЭТБ}]_0$, моль/л	$k_{\text{эф}} \cdot 10^4$, АММО с^{-1}	$k_{\text{эф}} \cdot 10^6$, БАМО
1	1.0	0.2	0.6	0.6 с^{-1}
2	0.5	0.2	1.7	6.2 с^{-1}
3	0.2	0.2	7.5	60 с^{-1}
4	0.0	0.2	— *	$46 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$
5	0.2	0.3	≈ 60 *	$1.5 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$
6	0.2	0.1	1.5	2.8 с^{-1}

* В связи с тем, что использованная методика изучения кинетики полимеризации не позволяла проводить с удовлетворительной точностью измерение конверсии мономера быстротекущих реакций, значения $k_{\text{эф}}$ в опыте 4 в случае АММО определить не удалось, а в опыте 5 приведено лишь оценочное значение этой величины.

$[\text{ЭГ}]/[\text{ЭТБ}]_0$ при полимеризации БАМО, как и в случае АММО, приводит к значительному замедлению скорости полимеризации и снижению $k_{\text{эф}}$. Это вызвано снижением количества активных центров, ведущих полимеризацию, за счет связывания части катализатора в комплекс с ЭГ.

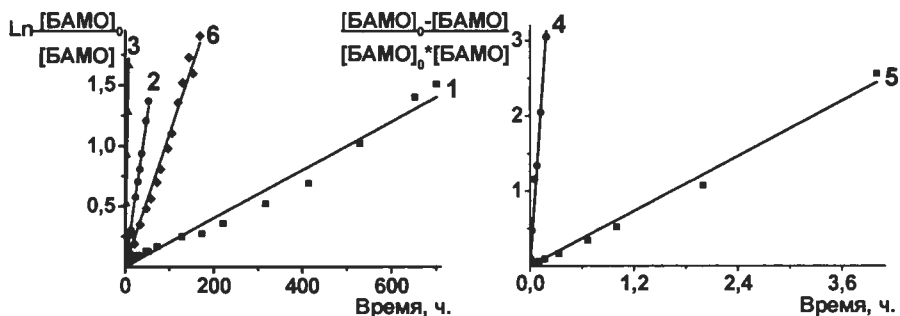


Рис. 4 Анаморфозы кинетических кривых расхода мономера в реакции полимеризации БАМО. Условия полимеризации для зависимостей, представленных на рисунке, соответствуют приведенным в таблице 2.

В случае БАМО анаморфозы кинетических кривых до глубоких степеней превращения спрямляются в координатах второго порядка при $[\text{ЭГ}]/[\text{ЭТБ}]_0 < 1$ (рис. 4), а снижение величины $k_{\text{эф}}$ с увеличением концентрации ЭГ происходит намного интенсивней по сравнению с АММО. Второй эффективный порядок по мономеру в случае полимеризации БАМО при $[\text{ЭГ}]/[\text{ЭТБ}]_0 < 1$ обусловлен тем, что значение константы скорости иницирования много меньше значения константы скорости дезактивации активных центров. При этом установлены

истинные первые порядки по мономеру реакций иницирования и роста цепи, наблюдается второй эффективный порядок по мономеру, кинетические кривые не имеют S-образной формы, а скорость полимеризации монотонно снижается по ходу реакции.

3.3. Реакции ограничения роста цепи при полимеризации оксетанов с азидометильными группами. Следует отметить, что при исследовании катионной полимеризации оксетанов очень редко изучается характер изменения ММР олигомеров и полимеров в зависимости от конверсии мономеров. В то же время такая информация важна для установления механизма полимеризации и выяснения возможностей контроля этих процессов. В связи с этим в настоящей работе значительное внимание уделено изучению зависимостей ММ от конверсии.

На рис. 5 приведены результаты измерения ММР олигомеров АММО, образовавшихся в ходе полимеризации соответствующего мономера при варьировании концентраций ЭГ и ЭТВ в зависимости от конверсии мономера.

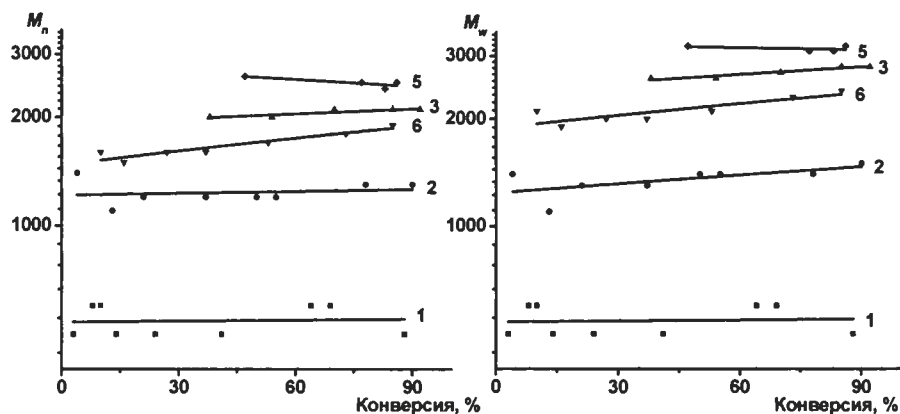


Рис. 5 Зависимости M_w и M_n олигомеров АММО от конверсии. Условия полимеризации указаны в таблице 2.

Как можно видеть из рис. 5, ММ возрастает с повышением концентрации ЭТВ и понижением концентрации ЭГ, но мало меняется с конверсией. Полученные зависимости можно объяснить исходя из того, что ЭГ является передатчиком цепи в этой реакции.

Известно, что ЭГ в полимеризации α -оксидов является частью иницирующей системы и полностью расходуется в самом начале полимеризации, образуя активные центры, на которых идет дальнейшая полимеризация и которая приводит к ступенчатому увеличению ММ образующегося полимера, пропорционально конверсии. Похожих эффектов можно было ожидать и при полимеризации оксетанов, однако ЭГ качественно определяется в реакционной массе после полного израсходования мономера,

что следует из результатов ГЖХ. Таким образом, эти данные подтверждают сделанный выше вывод о том, что комплекс ЭГ:BF₃ не способен инициировать полимеризацию оксетанов с азидометильными группами, а ЭГ является передатчиком цепи.

С учетом того, что ЭГ служит передатчиком цепи, зависимость P_n от концентрации ЭГ можно представить следующим образом.

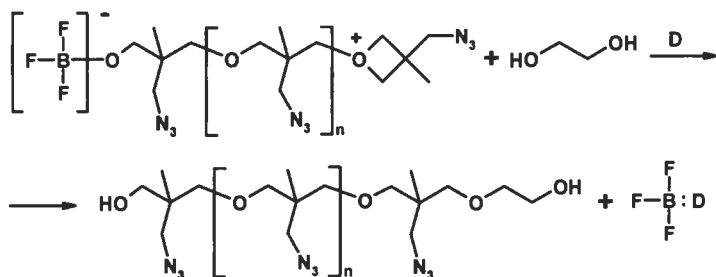
$$P_n = \frac{k_{\text{рост}}}{k_{\text{пер}}} \times \frac{[M]}{[\text{ПЦ}]}, \quad (2)$$

где М – мономер, ПЦ – передатчик цепи

Относительная константа передачи цепи ($k_{\text{пер}}/k_{\text{рост}}$), представляющая собой тангенс угла наклона зависимости обратной величины среднечисловой степени полимеризации $1/P_n$ от отношения начальных концентраций передатчика цепи к мономеру $[\text{ЭГ}]_0:[\text{АММО}]_0$, составляет 0.5.

При проведении полимеризации в отсутствие ЭГ значение M_n полимера составляет не $\sim 2.5 \times 10^3$, согласно формуле (1), а $\sim 1.6 \times 10^4$. Отсюда следует, что лишь малая доля катализатора ($\sim 7.5\%$) в отсутствие ЭГ участвует в образовании активных центров.

Возможный механизм реакции передачи цепи на ЭГ при катионной полимеризации АММО изображен на следующей схеме:



где D – любой донор электронов, присутствующий в реакционной среде. Представленная схема предполагает, что противоположно заряженные концы растущих цепей образуют ионные пары, т.е. цвиттер-ионные макромолекулы имеют циклическую конформацию. Благодаря тому, что длина цепей невелика и полярность среды сравнительно невысока, вероятность циклической конформации должна быть, как и в случае эпексидов, достаточно велика.

В результате протекания этой реакции образуются олигооксетаны с концевыми гидроксильными группами.

В случае полимеризации БАМО также имеет место реакция передачи цепи на ЭГ, так как ММ, как и в случае с АММО, возрастает с повышением концентрации ЭТБ и понижением концентрации ЭГ, но мало меняется после 20 – 30 % конверсии (рис. 6).

Зависимость P_n от концентрации ЭГ при полимеризации БАМО, как и при полимеризации АММО описывается формулой (2). Соответственно, относительная константа передачи цепи ($k_{\text{пер}}/k_{\text{рост}}$) в случае БАМО составляет величину, равную ~ 1.1 .

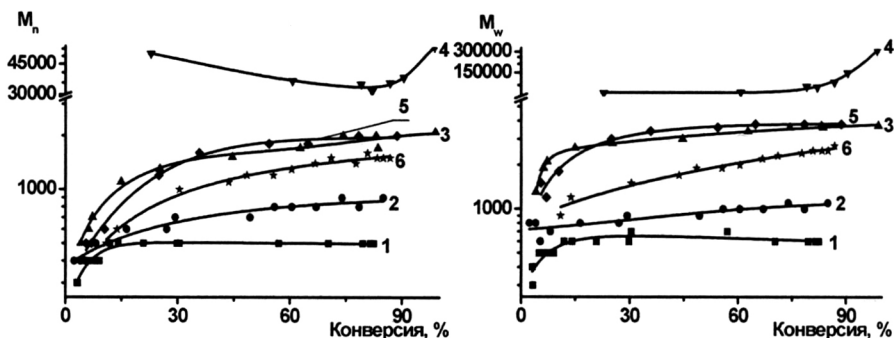
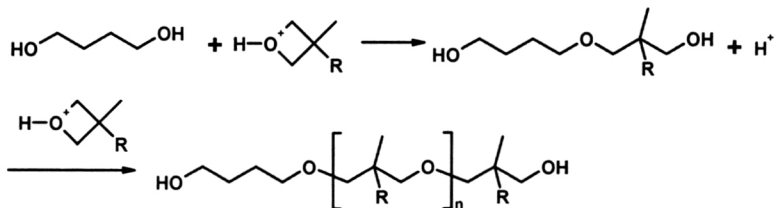


Рис. 6 Зависимости M_w и M_n олигомеров БАМО от конверсии. Условия полимеризации указаны в таблице 2.

При проведении полимеризации БАМО в отсутствие ЭГ значение M_n полимера составляет 5.67×10^4 , что примерно в 20 раз выше, чем следовало бы ожидать ($M_n \sim 2.6 \times 10^3$) исходя из соотношения концентраций мономера и катализатора. Отсюда следует, что, как и в случае АММО, лишь незначительная часть исходного катализатора ($< 5\%$) участвует в образовании активных центров.

Схема реакции межмолекулярной передачи цепи при катионной полимеризации БАМО, очевидно, идентична вышеприведенной для АММО.

Полученные результаты по изменению ММР как АММО, так и БАМО в ходе полимеризации нельзя объяснить с точки зрения механизма "активированного мономера", предлагаемого в литературе:



противоион опущен

Так, при протекании реакции по этому механизму значения P_n должны возрастать симбатно конверсии. В нашем случае, как видно из рис. 5 и рис. 6, этого не происходит. К тому же, судя по этой схеме, весь ЭГ должен расходоваться в начале полимеризации. Однако, как уже упоминалось ранее, наличие заметного количества ЭГ определяется в реакционной массе после полного израсходования АММО. Таким образом, протекание реакции

полимеризации оксетанов, не содержащих гидроксильные заместители в положении 3 оксетанового цикла, по механизму активированного мономера, изображенному на схеме, представляется невозможным.

При полимеризации оксетанов, содержащих азидометильные группы, под действием ЭТБ образуются циклические продукты, представленные в основном тетрамером. Использованный при ГПХ анализе полимеров набор колонок позволял частично разделять пики димера, тримера, тетрамера и полимера (рис. 7).

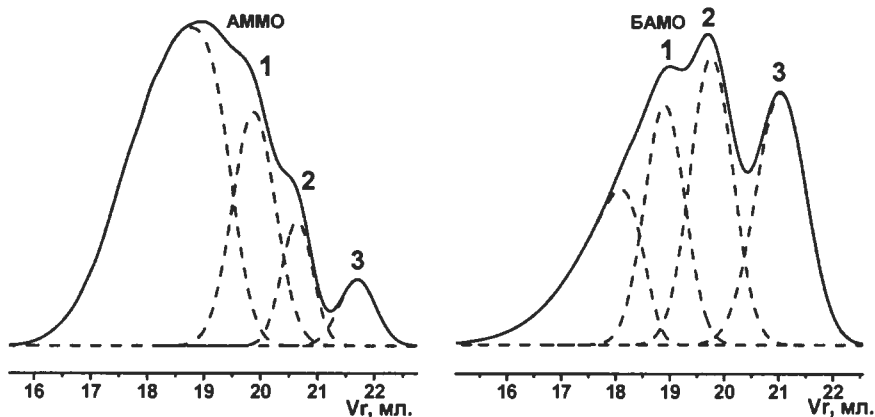
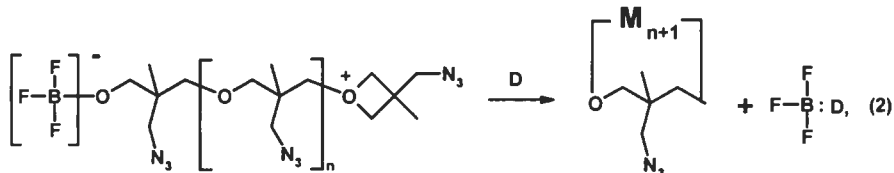


Рис. 7 Гель-хроматограммы олигомеров АММО ([АММО] = 4.0, [ЭТБ] = 0.2, [ЭГ] = 1.0 моль/л) и БАМО ([БАМО] = 3.5, [ЭТБ] = 0.2, [ЭГ] = 1.0 моль/л) 1 – тетрамер, 2 – тример, 3 – димер.

Отнесение пиков низкомолекулярных фракций к циклическим, а не линейным продуктам сделано на основании того, что с увеличением их содержания в полимере наблюдается тенденция к снижению среднечисловой функциональности олигомеров по гидроксильным группам (таблица 3).

Доля низкомолекулярных фракций в полимере как в случае АММО, так и в случае БАМО мало изменяется с конверсией.

Из литературного обзора следует, что циклические продукты в процессе полимеризации оксетанов образуются за счет реакции внутримолекулярной передачи цепи в соответствии со следующими схемами:



где D – любой электронодонор, присутствующий в реакционной среде, n изменяется в пределах от 1 до 3.



Таблица 3

(Во всех опытах $[AMMO]_0 = 4.0$ моль/л, $[BAMO]_0 = 3.5$ моль/л)

Среднечисловая функциональность (f_n) рассчитывалась как отношение числовой к эквивалентной молекулярной массе.

19

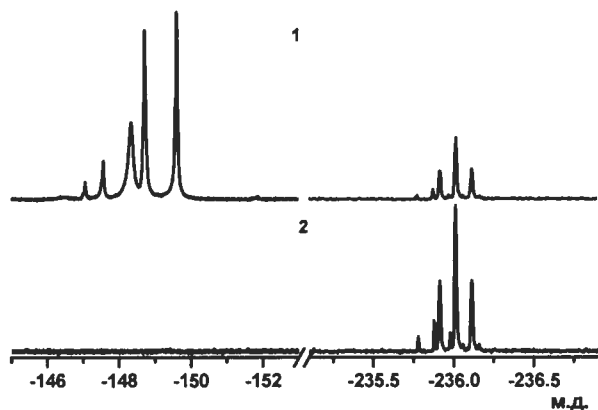


Рис. 8 ^{19}F ЯМР-спектры олигомера БАМО
(Получен при полимеризации
[БАМО] = 0.45 моль/л, [ЭТБ] = 0.13 моль/л):
1 – до отмывки полимера от следов катализатора,
2 – после отмывки полимера от следов катализатора.

Атому фтора, находящемуся на конце полимерной цепи в группе $-\text{CH}_2\text{F}$, в ^{19}F ЯМР-спектре должен соответствовать триплет с химическим сдвигом в области -200 – -250 м.д. относительно CFCI_3 , имеющий константу взаимодействия ~ 50 Гц. Действительно, как можно видеть из рис. 8, в спектре олигомера БАМО имеется триплет со сдвигом -236 м.д. с константой спин-

спинового взаимодействия 49 Гц. В случае АММО триплет имеет сдвиг -232 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 48 Гц.

Соответствие наблюдаемого триплета именно сигналу атома фтора, находящегося на конце полимерной цепи и связанного с атомом углерода, а не

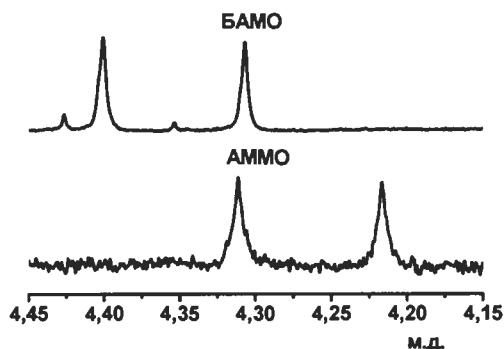


Рис. 9 Участок ^1H ЯМР-спектра олигомеров БАМО
([БАМО] = 0.45 моль/л, [ЭТБ] = 0.13 моль/л) и АММО
([АММО] = 0.52 моль/л, [ЭТБ] = 0.13 моль/л)

катализатору, следует из того, что триплет остается в спектре образца даже после тщательной отмывки полимера водой от следов катализатора и из того, что он имеет сдвиг и величину константы спин-спинового взаимодействия, характерные для данного типа связи. Кроме того, при наличии атома фтора на конце полимерной цепи, в ^1H ЯМР-спектре должен наблюдаться сигнал группы $-\text{CH}_2\text{F}$ в виде дуплета в области 4.4 – 4.5 м.д. Действительно, в ^1H ЯМР-спектре олигомера БАМО имеется дуплет со сдвигом 4.36 м.д. с такой же константой взаимодействия, как и у триплета в ^{19}F ЯМР-спектре (рис. 9), в случае АММО дуплет имеет сдвиг 4.26 м.д.

что триплет остается в спектре образца даже после тщательной отмывки полимера водой от следов катализатора и из того, что он имеет сдвиг и величину константы спин-спинового взаимодействия, характерные для данного типа связи. Кроме того, при наличии атома фтора на конце полимерной цепи, в ^1H ЯМР-спектре должен наблюдаться сигнал

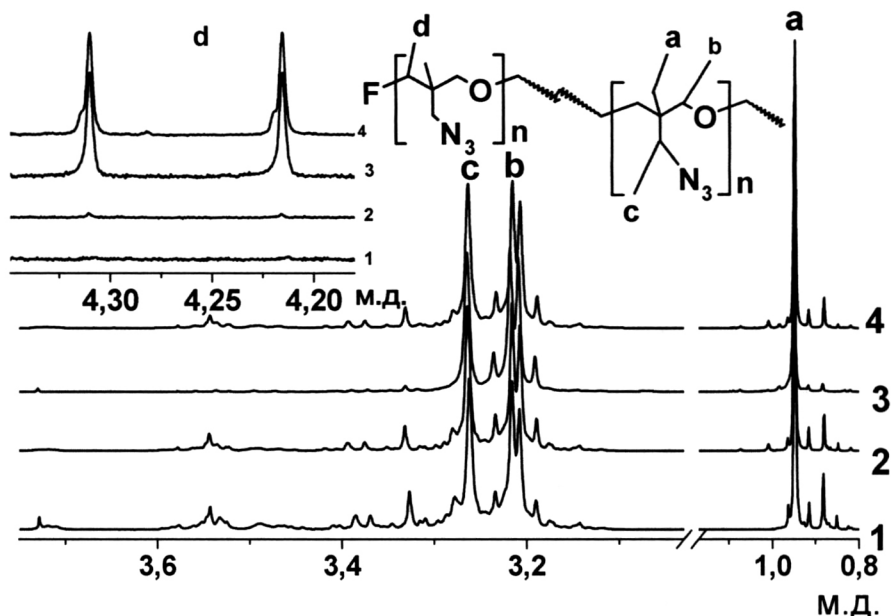


Рис. 10 ^1H ЯМР-спектры олигомеров АММО, полученных при следующем соотношении реагентов:

- 1 – $[\text{АММО}] = 4.0$, $[\text{ЭТБ}] = 0.2$, $[\text{ЭГ}] = 0.5$ моль/л,
- 2 – $[\text{АММО}] = 4.1$, $[\text{ЭТБ}] = 0.2$, $[\text{ЭГ}] = 0.2$ моль/л,
- 3 – $[\text{АММО}] = 4.1$, $[\text{ЭТБ}] = 0.2$ моль/л,
- 4 – $[\text{АММО}] = 4.0$, $[\text{ЭТБ}] = 0.3$, $[\text{ЭГ}] = 0.2$ моль/л,

Наличие сдвига в сигнале протонов группы $\text{CH}_2\text{-F}$ в ^1H ЯМР-спектре (d на рис. 10), отличного от сдвигов сигналов остальных протонов (a, b и c на рис. 10), позволяет определять эквивалентную массу молекулы полимера, приходящуюся на одну молекулу фтора в полимере.

Среднечисловая функциональность исследуемых олигомеров по фтору, рассчитанная по данным ГПХ и ЯМР-анализа, равна: 1 – 0.0005, 2 – 0.0045, 3 – 1.64, 4 – 0.13 (условия полимеризации такие же, как на рис. 10). А содержание фтора в полимере, выраженное в количестве звеньев АММО, приходящихся на один атом фтора, равняется: 1 – 9027, 2 – 3308, 3 – 89, 4 – 93. Из представленных данных видно, что в отсутствие ЭГ реакция обрыва является основной реакцией ограничения роста цепи, а в присутствии ЭГ с увеличением его концентрации интенсивность этой реакции падает на несколько порядков. На основании этих данных, а также с учетом различий в рассчитанных и измеренных ММ олигооксетанов, полученных в отсутствие ЭГ, можно сделать вывод о том, что при наличии в реакционной системе ЭГ подавляется обрыв цепи, и ММ образовавшегося олигомера определяется в основном передачей цепи на ЭГ.

В ЯМР-спектрах олигомеров БАМО среднечисловая функциональность по фтору f_n определялась так же, как и в случае АММО, и равна: 1 – 0.74, 2 – 0.0058, 3 – 0.0016, 4 – 0.0087, 5 – 0.0066 (условия полимеризации такие же, как на рис. 11), а содержание фтора в полимере, выраженное в количестве звеньев БАМО, приходящихся на один атом фтора, равно: 1 – 227, 2 – 1068, 3 – 1702, 4 – 684, 5 – 676. Как видно из представленных результатов, аналогично полимеризации АММО, в отсутствие ЭГ реакция обрыва с переносом атома фтора является основной реакцией ограничения роста цепи олигомера БАМО. В присутствии ЭГ интенсивность этой реакции также снижается, хотя в меньшей степени, чем в случае АММО, а изменение концентрации ЭТБ

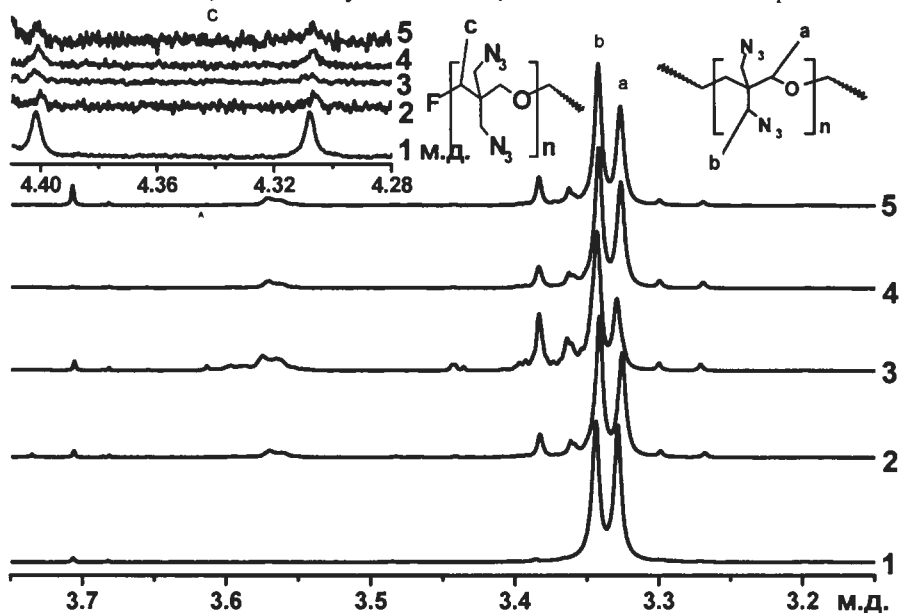
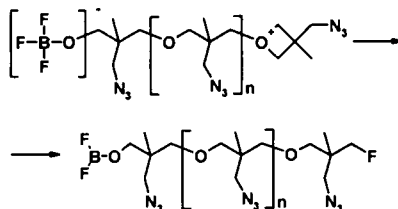


Рис. 11 ^1H ЯМР-спектры олигомеров БАМО, полученных при следующих соотношениях реагентов:

- 1 – [БАМО] = 3.5, [ЭТБ] = 0.2 моль/л,
- 2 – [БАМО] = 3.5, [ЭТБ] = 0.2, [ЭГ] = 0.2 моль/л,
- 3 – [БАМО] = 3.4, [ЭТБ] = 0.2, [ЭГ] = 0.5 моль/л,
- 4 – [БАМО] = 3.4, [ЭТБ] = 0.3, [ЭГ] = 0.2 моль/л,
- 5 – [БАМО] = 3.5, [ЭТБ] = 0.1, [ЭГ] = 0.2 моль/л,

практически не оказывает на нее влияния. Схемы реакций обрыва цепи при полимеризации БАМО и АММО идентичны:



В Заключении и Выводах подведены основные итоги исследований.

ВЫВОДЫ

В ходе работы впервые поэтапно исследована полимеризация оксетанов, содержащих азидометильные группы, под действием эфирата трехфтористого бора в присутствии этиленгликоля: изучены реакции инициирования полимеризации, кинетические закономерности полимеризации, реакции ограничения роста цепи. В работе сделаны следующие выводы:

1. Впервые исследованы процессы обмена лигандами между катализатором и компонентами реакционной системы при полимеризации оксетанов с азидометильными группами под действием ЭТБ в присутствии ЭГ, получены соответствующие оценочные значения констант равновесия реакций обмена лигандами. Установлен ряд основности исследуемых соединений по отношению к BF_3 :

$\text{ЭГ} \gg \text{АММО} > \text{ДЭ} \geq \text{БАМО} \gg \text{олигомер АММО, олигомер БАМО, вода.}$

2. Показано, что полимеризация оксетанов БАМО и АММО иницируется комплексами соответствующего мономера с BF_3 . Комплекс $\text{ЭГ}:\text{BF}_3$ не способен иницировать полимеризацию этих мономеров. Впервые показано, что комплексы $\text{АММО}:\text{BF}_3$ и $\text{БАМО}:\text{BF}_3$ довольно устойчивы в отсутствие свободного мономера, поскольку молекулы мономера, входящий в состав комплекса, вступают в полимеризацию с гораздо меньшей скоростью, чем "свободные" мономеры. Кроме того установлено, что только незначительная часть ЭТБ образует активные центры, ведущие полимеризацию, при этом имеет место медленное иницирование.

3. Впервые исследованы кинетические закономерности катионной полимеризации оксетанов АММО и БАМО под действием ЭТБ в присутствии ЭГ. Расходование мономера в случае полимеризации оксетанов с азидометильными группами происходит по первому порядку, только в случае полимеризации БАМО при $[\text{ЭГ}]_0/[\text{ЭТБ}]_0 < 1$ – по второму. Рост цепи при полимеризации оксетанов, содержащих азидометильные группы, происходит по механизму "активного конца цепи".

4. Впервые изучено изменение ММР олигомеров в ходе полимеризации при полимеризации оксетанов, содержащих азидометильные группы, под действием

ЭТБ. Показано, что величины M_n получаемых олигомеров мало изменяются в процессе полимеризации, а ЭГ является передатчиком цепи и его концентрацией определяется ММ олигомеров. Относительная константа передачи цепи в случае АММО составляет около 0.5, а в случае БАМО – около 1.1.

5. Обнаружено, что при полимеризации оксетанов с азидометильными группами под действием ЭТБ, также как и при полимеризации оксетанов с неазидометильными заместителями, протекает реакция внутримолекулярной передачи цепи, приводящая к образованию циклических продуктов. Показано, что эта реакция протекает по механизму, конкурирующему с ростом цепи, а не по механизму деполимеризации.

6. Впервые с использованием ^{19}F и ^1H ЯМР-спектроскопии показано, что реакция обрыва цепи, характерная для полимеризации эпоксидов, протекает и при полимеризации оксетанов с азидометильными группами. В результате этой реакции образуются олигомеры и полимеры, содержащие группировки $-\text{CH}_2\text{F}$ на концах цепей. Оценена интенсивность протекания этой реакции.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Кузаев А.И. Олигомеризация замещенных оксетанов и параметры их молекулярной неоднородности [Текст] / Кузаев А.И., Соломко С.И., Ольхова О.М., Миронцева Г.А., Тарасов А.Е., Тяпкина М.Н. // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 7. – С. 1147-1150.
2. Тарасов А.Е. Катионная полимеризация 3-азидометил-3-метилоксетана под действием эфира трехфтористого бора в присутствии этиленгликоля [Текст] / А.Е. Тарасов, Я.И. Эстрин, О.М. Ольхова, В.П. Лодыгина, Э.Р. Бадамшина // Высокомолекулярные Соединения серия Б. – 2010. – Т. 52. – № 3. – С. 515-521.
3. Тарасов А.Е. Получение олигоэфирдиолов катионной олигомеризацией альфа- и бета окисей с непрерывным вводом мономера [Текст] / Тарасов А.Е., Кузаев А.И., Ольхова О.М., Тяпкина М.Н. // Тез. докл. I Всероссийской школы-конференции «Молодые ученые – Новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность», Иваново, Институт химии растворов РАН, 26 – 29 сентября 2005 г., с 186
4. Тарасов А. Е. Катионная олигомеризация замещенных оксетанов [Текст] / Тарасов А. Е., Ольхова О. М., Кузаев А. И., Бадамшина Э. Р. // Тез. докл. третьей международной школы по химии и физикохимии олигомеров, Петрозаводск, 17 – 23 июня 2007г., с. 89
5. Тарасов А. Е. Влияние этиленгликоля на полимеризацию замещенных оксетанов [Текст] / Тарасов А. Е. // Тез. докл. XV Международной

- конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 8 – 11 апреля 2008 г., с. 208
6. Тарасов А.Е. Полимеризация 3-азидометил-3-метилоксетана под действием эфира трехфтористого бора в присутствии этиленгликоля [Текст] / Тарасов А.Е., Эстрин Я.И., Лодыгина В.П., Ольхова О.М. // Тез. докл. XV Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем", «Яльчик 2008», Мари-Элл, 30 июня – 04 июля 2008 г., с. 234
 7. Тарасов А. Е. Изменение параметров ММР олигооксетандиола в ходе катионной олигомеризации 3-азидометил-3-метилоксетана в присутствии этиленгликоля [Текст] / Тарасов А. Е., Эстрин Я. И., Лодыгина В. П., Ольхова О. М., Бадамшина Э. Р., Тяпкина М. Н. // Тез. докл. IV Всероссийской конференции "Энергетические конденсированные системы", Черноголовка, Институт проблем химической физики РАН, 11 – 14 ноября 2008 г., с. 166
 8. Тарасов А. Е. Исследование процессов комплексообразования трехфтористого бора с этиленгликолем и азидсодержащими оксетанами [Текст] / Тарасов А.Е., Лодыгина В.П., Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. XVI всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», «Яльчик 2009», Мари-Элл, 29 июня – 4 июля 2009 г., с. 222.
 9. Тарасов А. Е. Олигомеризация 3,3-(бисазидометил)оксетана под действием эфира трехфтористого бора в присутствии этиленгликоля [Текст] / Тарасов А.Е., Ольхова О.М., Тяпкина М.Н., Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. X международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2009», Волгоград, Волгоградский государственный технический университет, 7-11 сентября 2009г., с. 143.
 10. Тарасов А. Е. О механизме инициирование полимеризации азидсодержащих оксетанов эфиром трехфтористого бора в присутствии и в отсутствие этиленгликоля [Электронный ресурс] / А. Е. Тарасов // Тез. докл. международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010», Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 12 – 15 апреля 2010 года. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) ISBN 978-5-317-03197-8
 11. Тарасов А. Е. Реакции ограничения роста цепи, протекающие при полимеризации 3-азидометил-3-метилоксетана под действием эфира трехфтористого бора в присутствии этиленгликоля [Электронный ресурс] / А.Е. Тарасов, Я.И. Эстрин, О.М. Ольхова, Г.В. Лагодзинская, В.П. Лодыгина, Э.Р. Бадамшина // Тез. докл. пятой всероссийской каргинской конференции «Полимеры – 2010», Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 21 – 25 июня 2010 года. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), Стенд № С1 – 169

12. Тарасов А. Е. Катионная полимеризация 3,3-бис(азидометил)оксетана в присутствии этиленгликоля под действием эфирата тоехфтористого бора [Текст] / А.Е. Тарасов, Я.И. Эстрин, О.М. Ольхова, Э.Р. Бадамшина // Тез. докл. XVII всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», «Яльчик 2010», Мари-Элл, 28 июня – 02 июля 2010 г., с. 194
13. Тарасов А. Е. Катионная полимеризация азидсодержащих оксетанов в присутствии этиленгликоля под действием эфирата трехфтористого бора [Текст] / А.Е. Тарасов, Я.И. Эстрин, О.М. Ольхова, М.Н. Тяпкина, Э.Р. Бадамшина // Тез. докл. IV всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы», Черноголовка, Институт проблем химической физики РАН, 26 – 28 октября 2010 г., с. 199
14. Тарасов А.Е. Полимеризация азидсодержащих оксетанов в присутствии этиленгликоля под действием эфирата трехфтористого бора [Текст] / А.Е. Тарасов, Я.И. Эстрин, О.М. Ольхова, М.Н. Тяпкина, Э.Р. Бадамшина // Тез. докл. III конференции молодых ученых, посвященной международному году химии, Нижнекамск, ОАО "Нижнекамскнефтехим", 18 марта 2011 г., с. 44

Заказ № 51-А/07/2011 Подписано в печать 26.07.2011 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,2



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

